

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1)

(11)Publication number : 10-057786

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

B01D 71/30
B01D 69/02

(21)Application number : 08-222671

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 23.08.1996

(72)Inventor : MIZUTANI YUKIO
NAGO KUNIYA
HIRAYAMA HIROKI**(54) MICROPOROUS MEMBRANE AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexible microporous membrane suitable for use as a separating membrane by sticking a microporous body consisting of PVC and a crosslinked vinyl polymer to a substrate and specifying the average pore diameter and porosity of the resultant membrane and the specific surface area of all pores.

SOLUTION: A microporous body consisting of PVC and a crosslinked vinyl polymer is stuck to a cloth or netlike substrate to obtain the objective microporous membrane. Since the microporous body has a network structure with through holes, as a result, the microporous membrane has 0.01-0.1 μ average pore diameter, 10-30% porosity, 20-50m²/g specific surface area of all pores and a satisfactory microporous state. Nylon, polyester, polyolefin or PVC may be used as the material of the substrate but PVC is especially preferable. The thickness of the substrate is not especially limited but is preferably about 50-500 μ m.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Fine porous membrane whose average pore size it is the fine porous membrane which comes to adhere to a fine porous body which becomes blanket-like or a reticulated substrate from polyvinyl chloride and a bridge construction vinyl polymerization object, and is 0.01–0.1 micrometer, whose voidage is 10 to 30% and whose whole pore specific surface area is 20–50m²/g.

[Claim 2]a). Contain polymerization nature constituent 100 weight-section b polyvinyl chloride powder 10 which consists of a vinyl monomer, a cross linking agent, and a radical polymerization initiator – a 100 weight-section c polypropylene glycol at least 10% of the weight or more. A manufacturing method of the fine porous membrane according to claim 1 carrying out extraction removal of the solvent which made a paste mixture which consists of five to solvent 70 weight section in which dissolve with the above-mentioned vinyl monomer and a cross linking agent, and these polymers are not made to dissolve adhere to blanket-like or a reticulated substrate, and which carries out an afterbaking polymerization and remains subsequently to inside of a film.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to fine porous membrane, fine porous membrane which comes in detail to adhere to the resin composition which becomes blanket-like or a reticulated substrate from polyvinyl chloride and a bridge construction vinyl polymerization object, and a manufacturing method for the same. The use as fine porous membrane which has segregation used as a field of the invention in various separation technology which attracts attention suddenly in recent years can be considered.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as one of the methods which obtains a porous polymer, when carrying out suspension polymerization of styrene and divinyl BEZEN, the method in which a proper quantity of solvents in which dissolve with this monomer and these polymers are not made to dissolve are made to exist is known, for example. As this solvent, butyl alcohol, octane, etc. are used concretely. According to this method, the granular bridge construction polystyrene which has what is called macroreticular structure is obtained, and this thing is used widely.

[0003]For the purpose of using this method for manufacture of the base membrane of a porous ion-exchange membrane. In order to add t-amyl alcohol as said solvent into the monomer mixed liquor which makes styrene divinylbenzene a subject as mentioned above and to hold the pliability as a film further into it, And the monomer mixed liquor which dissolved polybutadiene as a thickener is applied to polyvinyl chloride weaving, The example which manufactured the porous poly membrane is known by carrying out the heating polymerization of the monomer [KKusumoto, H.Ihara, Y.Mizutani, J.Appl.Polym.Sci., 20, and 3207 (1976)]. However, the film obtained by this method was lacking in pliability, and was not practical.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In recent years, in various separation technology, fine porous membrane is used as a demarcation membrane. It is in such a background and an object of this invention is to propose further the practical fine porous membrane which has detailed and good fine-pores description.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons filled character required of the above-mentioned fine porous membrane, and in order to find out practical and new fine porous membrane, they repeated examination variously. As a result, by making it polymerize under existence of a solvent containing a polypropylene glycol, where a vinyl monomer and a cross linking agent are mixed with polyvinyl chloride, it finds out that new fine porous membrane which has detailed and good fine-pores description is obtained, and came to complete this invention.

[0006]Namely, this invention is fine porous membrane which comes to adhere to a fine porous body which becomes blanket-like or a reticulated substrate from polyvinyl chloride and a bridge construction vinyl polymerization object, An average pore size is 0.01-0.1 micrometer, voidage is 10 to 30%, and whole pore specific surface area is the fine porous membrane which is 20-50m²/g.

[0007]It comes to adhere to a fine porous body to which this fine porous membrane becomes

blanket-like or a reticulated substrate from polyvinyl chloride and a bridge construction vinyl polymerization object. This fine porous body has the network structure which consists of communicating holes, as a result an average pore size is 0.01–0.1 micrometer, and fine porous membrane of this invention has [voidage is 10 to 30%, whole pore specific surface area is 20–50m²/g, and] detailed and good fine-pores description. Since polyvinyl chloride is included as a composition resinous principle, it has practical pliability. In this invention, a property value about the above-mentioned fine pores says a value measured by the mercury pressure ON type porosimeter method, respectively.

[0008]

In this invention, such fine porous membrane can be obtained by the following methods. . Namely, contain polymerization nature constituent 100 weight-section b polyvinyl chloride powder 10 which consists of a vinyl monomer, a cross linking agent, and a radical polymerization initiator – a 100 weight-section c polypropylene glycol at least 10% of the weight or more. It is the method of carrying out extraction removal of the solvent which made a paste mixture which consists of five to solvent 70 weight section in which dissolve with the above-mentioned vinyl monomer and a cross linking agent, and these polymers are not made to dissolve adhere to a blanket-like substrate and which carries out an afterbaking polymerization and remains subsequently to inside of a film.

[0009]In a described method, a publicly known thing in which radical polymerization of a vinyl monomer is possible is used that there is no restriction in any way. A liquefied thing is preferred at polymerization temperature. For example, **, such as styrene, chloromethyl styrene, vinylpyridine, methacrylic acid ester, acrylic ester, vinyl pyrrolidone, a maleic anhydride, and N-phenylmaleimide, are preferred.

[0010]Especially as a cross linking agent, although not restricted, a divinyl compound and a trivinyl compound can be used. Although divinylbenzene is the most common, **, such as 1,2 bis (p-vinylphenyl)ethane, can also be used.

[0011]As a radical polymerization initiator, what is necessary is just oil solubility, and it is used, without restricting especially a publicly known thing. Specifically, azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, etc. can be illustrated.

[0012]In this invention, although the amount in particular of these vinyl monomers, a cross linking agent, and radical polymerization initiator used is not restricted, generally it is preferred for it that they are 20 to 80 % of the weight of the amounts of vinyl single, 5 to 50 % of the weight of cross linking agents, and 0.2 to 10 % of the weight of radical polymerization initiators. It is preferred that they are 40 to 60 % of the weight of the amounts of vinyl single, 10 to 40 % of the weight of cross linking agents, and 0.5 to 5 % of the weight of radical polymerization initiators more preferably.

[0013]In this invention, polyvinyl chloride powder in particular may not be restricted and may be powder of a copolymer with other copolymerizable monomers of other of this small quantity besides a homopolymer of VCM/PVC. It is preferred to use powder whose mean particle diameter which is an object for a paste is 5–20 micrometers.

[0014]Here, the amount of polyvinyl chloride powder used is 15 to 50 weight section preferably ten to 100 weight section to polymerization nature constituent 100 weight section which consists of the above-mentioned vinyl monomer, a cross linking agent, and a radical polymerization initiator. Fine porous membrane which will be obtained if there is less this amount used than ten weight sections becomes weak, and voidage of fine porous membrane which will be obtained if there is more amount used than 100 weight sections cannot use it practically low.

[0015]Next, in this invention, it dissolves with the above-mentioned vinyl monomer and a cross linking agent which contain a polypropylene glycol at least 10% of the weight or more, is mixed with a solvent in which these polymers are not made to dissolve, and let each above-mentioned ingredient be a paste mixture. Here, although a polypropylene glycol in particular is not restricted, a desirable thing liquefied at the degrees of polymerization 500–4000 tends to be used for it. Dissolve this polypropylene glycol with said vinyl monomer and a cross linking agent, can become these polymers a solvent in which you do not make it dissolve, and in this invention. By using this polypropylene glycol as a solvent of this description, phase separation of a paste mixture is suppressed and a good fine porous film is obtained.

[0016]Although only this polypropylene glycol may be alone used for the above-mentioned solvent in this invention, if this thing contains 30% of the weight or more preferably, at least 10% of the weight or more, Other solvents which may dissolve at said description, i.e., a vinyl monomer, and a cross linking agent, and an arbitrary rate may be used together. When there is less amount of polypropylene glycol used than 10 % of the weight, phase separation of a paste mixture becomes intense and fine porous membrane of good description is no longer obtained. Here, specifically as other solvents, t-amyl alcohol, 1,4-dioxane, cyclohexane, kerosene, etc. are mentioned.

[0017]In this invention, the amount of the above-mentioned solvent used is 20 to 65 weight section preferably five to 70 weight section to polymerization nature constituent 100 weight section which consists of the above-mentioned vinyl monomer, a cross linking agent, a radical polymerization initiator, and polyvinyl chloride powder. Voidage of fine porous membrane which will be obtained if there is less this amount used than five weight sections becomes low, and fine porous membrane which will be obtained if more than 70 weight sections cannot use it practically easily.

[0018]Otherwise in this invention, plasticizers, such as dioctyl phthalate, can also be added into a paste mixture.

[0019]In this invention, a paste mixture which consists of each above ingredient may be obtained by mixing in order of what kind of combination. For example, a method of mixing a vinyl monomer, a cross linking agent, a radical polymerization initiator, and said solvent, and mixing polyvinyl chloride powder to this, etc. are mentioned.

[0020]In this invention, a thing blanket-like or reticulated as a substrate to which the above-mentioned paste mixture is made to adhere is used without restriction. As a raw material, although it is usable in nylon, polyester, polyolefine, a product made from polyvinyl chloride, etc., especially a product made from polyvinyl chloride is preferred. Blanket-like substrates may be any of textile fabrics and a nonwoven fabric. Although there is no restriction in particular, the range of 50-500 micrometers is usually preferred for thickness of these substrates.

[0021]The method of making said paste mixture adhere to this substrate should just adopt publicly known methods, such as spreading, being impregnated, and immersion, suitably, for example. As for coating weight, it is common to a substrate that they are 1-5g to 1 g.

[0022]If comparatively a lot of solvents are added to a constituent which consists of a vinyl monomer, a cross linking agent, and polyvinyl chloride, even if polyvinyl chloride carries out phase separation strongly, spreading to a substrate becomes difficult and it can apply to it, it becomes impossible usually, to carry out a subsequent heating polymerization stably. On the other hand, in this invention, a polypropylene glycol is contained in a solvent of this paste mixture, the above-mentioned phase separation is controlled by that cause, and spreading to a substrate and a subsequent heating polymerization can carry out now stably.

[0023]Subsequently a paste mixture made to adhere to a blanket-like substrate is made to carry out a heating polymerization in this invention. Thereby, polyvinyl chloride powder is gelled and is welded to a blanket-like substrate. And where phase separation is carried out in a gap of this polyvinyl chloride phase in a this gelled polyvinyl chloride phase, crosslinking polymerization of a vinyl monomer and the cross linking agent is carried out. As a result, a fine porous body generates.

[0024]It is preferred to carry out, after a heating polymerization rolls round a thing which made a paste mixture adhere to the above-mentioned blanket-like substrate with a separator film. 80-130 ** is suitable for polymerization temperature.

[0025]In this invention, extraction removal of the solvent components, such as a polypropylene glycol which remains after a heating polymerization and in a film, is carried out. As for this extraction, it is common for solvents, such as methanol, ethanol, and acetone, to immerse and wash and to carry out by a method of drying.

[0026]

[Effect]Like the above explanation, whole pore specific surface area is as large as 20-50 m²/g as minutely [the construction material is excellent in heat resistance chemical resistance, biocompatibility, and intensity, is flexible, and / an average pore size] as 0.01-0.1 micrometer, and, moreover, the fine porous membrane of this invention has voidage as small as 10 to 30%.

[0027]Therefore, the fine porosity poly membrane obtained by this invention, air filter [for a dust removing and disinfection]; -- waste-water-treatment; -- charge of clean water manufacture; cartridge filter material; in food stuff industry, electronic industry, and a pharmaceutical industry -- further, It is used suitably for the use as demarcation membranes, such as microfiltration and ultrafiltration, and pervaporation, a lithium cell, an alkaline battery separator, the barrier membrane for electrolysis, blood serum filtration, breathability moisture permeability garments, etc.

[0028]

[Example]In order to explain this invention still more concretely, an example is hung up and described hereafter, but this invention is not limited to these examples. The physical properties of fine porous membrane and the judgment which are shown in an example show the value measured or judged by the following methods.

[0029](1) Average pore size (μ); it measured by the mercury pressure ON type porosimeter method using the pore sizer 9310 by Shimadzu Corp.

[0030](2) Whole pore specific surface area (m^2/g); it measured by the mercury pressure ON type porosimeter method using the pore sizer 9310 by Shimadzu Corp.

[0031](3) Voidage (%); it measured by the mercury pressure ON type porosimeter method using the pore sizer 9310 by Shimadzu Corp.

[0032](4) N_2 gas permeation nature; it measured using S-Tec Co., Ltd. make automatic precise membrane flow instrument SF-1100.

[0033]The paste mixture of the presentation shown in the example 1 table 1 was applied to 100-micrometer-thick polyvinyl chloride textile fabrics. Coverage was 2.5g to these polyvinyl chloride textile fabrics 1g. Subsequently, this thing was rolled round with the polyvinyl alcohol film, and temperature up was carried out over 30 minutes in N_2 of $3 \text{ kg}/\text{cm}^2$ at 90 to 110 **, and after that, at 110 **, it heated for 4 hours and polymerized. Methanol washed the obtained film, and the solvent component was extracted, it dried, and fine porous membrane was obtained.

[0034]The character of the obtained fine porous membrane was shown in Table 2.

[0035]

[Table 1]

表 1

	St	DVB	BPO	PVC	PPG	アミルアルコール
No. 1	70*	28.5	1.5	20	20	10
No. 2	70	28.5	1.5	20	30	10
No. 3	70	28.5	1.5	20	40	10

PVC : 平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ のポリ塩化ビニル粉末 (住友化学 (株) 製「スミリット Ex-A」)

St : スチレン ; DVB : ジビニルベンゼン

PPG : 重合度 2000 のポリプロピレングリコール ; BPO : ベンゾイルパーオキシド

* : 重量部

[0036]

[Table 2]

表 2

	全細孔比表面積 m^2/g	平均孔径 μm	空隙率 %	N_2 ガス透過性 $\text{ml} / \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}$
No. 1	35.0	0.02	17.3	0.13
No. 2	38.1	0.02	17.4	1.42
No. 3	30.8	0.03	20.1	1.65

[0037]The paste mixture of the presentation shown in the example 2 table 3 was applied to 150-micrometer-thick polyvinyl chloride textile fabrics. Coverage was 3.1g to these polyvinyl chloride textile fabrics 1g. Subsequently, this thing was covered with the Tetron film and temperature up

was carried out over 30 minutes in bottom of press N_2 at 90 to 110 **, and after that, at 110 **, it heated for 4 hours and polymerized. Methanol washed the obtained film, and the solvent component was extracted, it dried, and fine porous membrane was obtained.

[0038] The character of the obtained fine porous membrane was shown in Table 4.

[0039]

[Table 3]

表 3

	C M S	D V B	A I B N	P V C	P P G	アミルアルコール
N o. 4	6 5 *	3 3	2	2 5	2 0	2 0
N o. 5	6 5	3 3	2	2 5	3 0	2 0
N o. 6	6 5	3 3	2	2 5	4 0	2 0

C M S : クロロメチルスチレン; A I B N : アゾビスイソブチロニトリル

* : 重量部

[0040]

[Table 4]

表 4

	全細孔比表面積 m^2/g	平均孔径 μm	空隙率 %	N_2 ガス透過性 $ml / sec \cdot cm^2 \cdot atm$
N o. 4	1 6 . 2	0 . 0 2	1 6 . 0	0 . 4 5
N o. 5	1 7 . 1	0 . 0 2	1 7 . 8	1 . 5 0
N o. 6	2 0 . 0	0 . 0 4	2 3 . 0	3 . 6 4

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-57786

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int. Cl. °
B01D 71/30
69/02

識別記号

F I
B01D 71/30
69/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平8-222671

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月23日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 水谷 幸雄

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 名郷 訓也

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 平山 浩喜

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54) 【発明の名称】 微多孔性膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 空隙率、平均細孔径が小さく、全細孔比表面積が大きい分離性能が優れた微多孔性膜であり、液／液分離、液／固分離、気／液分離等に極めて好適な材料を提供すること。

【解決手段】 a) ビニル単量体、架橋剤及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物

100重量部

b) ポリ塩化ビニル粉末

10

～100重量部

c) ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒

5～70重量部

からなるペースト混合物を布状または網状基材に付着させた後加熱重合し、次いで膜中に残存する溶媒を抽出除去して得た微多孔性膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる微多孔体が付着されてなる

微多孔性膜であり、平均細孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu m$ であり、空隙率が $10 \sim 30\%$ であり、全細孔比表面積が $20 \sim 50 m^2/g$ である微多孔性膜。

【請求項2】a) ビニル単量体、架橋剤及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物

100重量部

b) ポリ塩化ビニル粉末

10～100重量部

c) ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒

5～70重量部

からなるペースト混合物を布状または網状基材に付着させた後加熱重合し、次いで膜中に残存する溶媒を抽出除去することを特徴とする請求項1記載の微多孔性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微多孔性膜、詳しくは布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる樹脂組成物が付着されてなる微多孔性膜、及びその製造方法に関する。利用分野としては、近年とみに注目されている種々の分離技術において使用される、分離作用を有する微多孔性膜としての利用が考えられる。

【0002】

【従来の技術】従来、多孔性重合体を得る方法の一つとして、例えば、スチレンとジビニルベンゼンを懸濁重合せしめる場合に、該単量体と相溶しこれらの重合体を溶解せしめない溶媒を適量存在させる方法が知られている。かかる溶媒としては、ブチルアルコールやオクタンなどが具体的に用いられている。この方法によれば、いわゆるマクロレティキュラー構造を有する粒状架橋ポリスチレンが得られ、このものは広く実用されている。

【0003】また、この方法を多孔性イオン交換膜のベース膜の製造に利用する目的で、上述のようにスチレン-ジビニルベンゼンを主体とする単量体混合液に、前記溶媒として t -アミルアルコールを添加し、さらに膜としての柔軟性を保持するため、および増粘剤としてポリブタジエンを溶解した単量体混合液をポリ塩化ビニル製布に塗布し、単量体を加熱重合せしめることにより多孔性の高分子膜を製造した例が知られている [K. Kusumoto, H. Ihara, Y. Mizutani, J. Appl. Polym. Sci., 20, 3207 (1976)]。しかし、この方法で得られた膜は柔軟性に乏しく実用的なものではなかった。

本発明において、こうした微多孔性膜は、以下の方法により得ることができる。即ち、a) ビニル単量体、架橋剤及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物

100重量部

b) ポリ塩化ビニル粉末

10～100重量部

c) ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒

5～70重量部

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、種々の分離技術において、分離膜として微多孔性膜が利用されている。こうした背景にあつて、本発明は、微細で良好な細孔性状を有する実用的な微多孔性膜を、さらに提案することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記微多孔性膜に要求される性質を満たし、かつ、実用的で新規な微多孔性膜を見出すために種々検討を重ねた。その結果、ビニル単量体、架橋剤とを、ポリ塩化ビニルと混合した状態で、ポリプロピレングリコールを含む溶媒の存在下に重合させることにより、微細で良好な細孔性状を有する新規な微多孔性膜が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち、本発明は、布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる微多孔体が付着されてなる微多孔性膜であり、平均細孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu m$ であり、空隙率が $10 \sim 30\%$ であり、全細孔比表面積が $20 \sim 50 m^2/g$ である微多孔性膜である。

【0007】かかる微多孔性膜は、布状または網状基材に、ポリ塩化ビニルと架橋ビニル重合体とからなる微多孔体が付着されてなる。この微多孔体は、連通孔からなる網状構造を有しており、その結果、本発明の微多孔性膜は、平均細孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu m$ であり、空隙率が $10 \sim 30\%$ であり、全細孔比表面積が $20 \sim 50 m^2/g$ であり、微細で良好な細孔性状を有している。また、ポリ塩化ビニルを構成樹脂成分として含むため実用的な柔軟性を有している。なお、本発明において上記細孔に関する物性値は、それぞれ水銀圧入式ポロシメータ法により測定した値をいう。

【0008】

からなるペースト混合物を布状基材に付着させた後加熱重合し、次いで膜中に残存する溶媒を抽出除去する方法である。

【0009】上記方法において、ビニル単量体はラジカル重合可能な、公知のものが何ら制限なく使用される。重合温度で液状のものが好ましい。例えば、スチレン、クロロメチルスチレン、ビニルピリジン類、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、ビニルピロリドン、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、等々が好適である。

【0010】架橋剤としては、特に制限されるものではないが、ジビニル化合物、トリビニル化合物が使用できる。ジビニルベンゼンが最も普通であるが、1, 2ビス(p-ビニルフェニル)エタン、等々も使用できる。

【0011】ラジカル重合開始剤としては、油性であればよく、公知のものが特に制限されることなく使用される。具体的には、アソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどが例示できる。

【0012】本発明において、これらビニル単量体、架橋剤、及びラジカル重合開始剤の使用量は、特に制限されるものではないが、一般には、ビニル単量20~80重量%、架橋剤5~50重量%、及びラジカル重合開始剤0.2~10重量%であるのが好適である。より好ましくはビニル単量40~60重量%、架橋剤10~40重量%、及びラジカル重合開始剤0.5~5重量%であるのが好適である。

【0013】また、本発明において、ポリ塩化ビニル粉末は、特に制限されるものではなく、塩化ビニルの単重合体の他、該少量の他の共重合可能な他の単量体との共重合体の粉末であっても良い。ペースト用である平均粒子径が5~20 μ mの粉末を使用するのが好ましい。

【0014】ここで、ポリ塩化ビニル粉末の使用量は、上記ビニル単量体、架橋剤、及びラジカル重合開始剤からなる重合性組成物100重量部に対して10~100重量部、好ましくは15~50重量部である。この使用量が10重量部より少ないと得られる微多孔性膜が脆くなり、使用量が100重量部より多いと得られる微多孔性膜の空隙率が低く実用上使用できない。

【0015】次に、本発明において、上記各成分は、ポリプロピレングリコールを少なくとも10重量%以上含有する、上記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒と共に混合され、ペースト混合物とされる。ここで、ポリプロピレングリコールは、特に制限されるものではないが、好ましくは重合度500~4000で液状のものが使用しやすい。かかるポリプロピレングリコールは、前記ビニル単量体及び架橋剤と相溶し、これらの重合体を溶解せしめない溶媒となり得、本発明では、該ポリプロピレングリコールをか

合物の相分離が抑えられ、良好な微多孔性状の膜が得られる。

【0016】また、本発明において上記溶媒は、このポリプロピレングリコールのみを単独で使用しても良いが、このものが少なくとも10重量%以上、好ましくは30重量%以上含有されていれば、前記性状、即ち、ビニル単量体及び架橋剤と任意の割合で相溶しうる他の溶媒が併用されていても良い。ポリプロピレングリコールの使用量が10重量%より少ない場合、ペースト混合物の相分離が激しくなり、良好な性状の微多孔性膜が得られなくなる。ここで、他の溶媒としては、具体的には、tert-アミルアルコール、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサン、クロシン等が挙げられる。

【0017】本発明において、上記溶媒の使用量は、上記ビニル単量体、架橋剤、ラジカル重合開始剤及びポリ塩化ビニル粉末からなる重合性組成物100重量部に対して5~70重量部、好ましくは20~65重量部である。この使用量が5重量部より少ないと得られる微多孔性膜の空隙率が低くなり、70重量部より多いと得られる微多孔性膜が脆く実用上使用できない。

【0018】なお、本発明において、ペースト混合物には、他にフタル酸ジオクチルなどの可塑剤を添加することもできる。

【0019】本発明において、以上の各成分からなるペースト混合物は、どのような配合順序で混合して得ても良い。例えば、ビニル単量体、架橋剤、ラジカル重合開始剤、及び前記溶媒を混合し、これにポリ塩化ビニル粉末を混合する方法等が挙げられる。

【0020】本発明において、上記ペースト混合物を付着させる基材としては、布状または網状のものが制限なく使用される。素材としては、ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル製などが使用可能であるが、ポリ塩化ビニル製が特に好ましい。布状基材は、織布、不織布のいずれであっても良い。これら基材の厚みは、特に制限はないが、通常は、50~500 μ mの範囲が好適である。

【0021】前記ペースト混合物を、かかる基材に付着させる方法は、例えば塗布、含浸、浸漬等の公知の方法を適宜採択すればよい。付着量は、基材に1gに対して1~5gであるのが一般的である。

【0022】通常、ビニル単量体、架橋剤及びポリ塩化ビニルからなる組成物に、比較的多量の溶媒を添加するとポリ塩化ビニルが強く相分離して基材への塗布が困難になり、塗布できても、その後の加熱重合を安定的に実施できなくなる。これに対して、本発明では、該ペースト混合物の溶媒にポリプロピレングリコールが含まれており、それにより上記相分離が抑制され、基材への塗布やその後の加熱重合が安定的に実施できるようになる。

【0023】本発明において、布状基材に付着させられたペースト混合物は、次いで加熱重合させられる。それ

により、ポリ塩化ビニル粉末は、ゲル化して布状基材に融着する。そして、ビニル単量体と架橋剤とは、該ゲル化したポリ塩化ビニル相中および該ポリ塩化ビニル相の間隙で相分離した状態で架橋重合する。その結果、微多孔体が生成する。

【0024】加熱重合は、上記布状基材にペースト混合物を付着させたものを、セパレーターフィルムと共に巻き取った後、実施するのが好ましい。重合温度は80～130℃が適当である。

【0025】本発明では、加熱重合後、膜中に残存するポリプロピレングリコール等の溶媒成分が抽出除去される。この抽出は、メタノール、エタノール、アセトンなどの溶媒により浸漬、洗浄し、乾燥する方法により実施するのが一般的である。

【0026】

【効果】以上の説明の如く本発明の微多孔性膜は、その材質が耐熱性、耐薬品性、生体適合性、および強度に優れ、柔軟であり、平均細孔径が0.01～0.1 μ mと微細であり、かつ全細孔比表面積が20～50m²/gと大きくしかも空隙率が10～30%と小さい。

【0027】従って、本発明で得られる微多孔性高分子膜は、除じん及び除菌のためのエアフィルター；廃水処理；食品工業、電子工業、製薬工業におけるクリーンウォーター製造；カートリッジフィルター用材料；さらには、精密ろ過、及び限外ろ過、パーバレーション等の分離膜、リチウム電池、アルカリ電池セパレーター、電解用隔膜、血清濾過、通気性透湿性衣料等としての用途に好適に使用される。

【0028】

表 1

	St	DVB	BPO	PVC	PPG	アミルアルコール
No. 1	70*	28.5	1.5	20	20	10
No. 2	70	28.5	1.5	20	30	10
No. 3	70	28.5	1.5	20	40	10

PVC：平均粒子径10 μ mのポリ塩化ビニル粉末（住友化学（株）製「スミレット Ex-A」）

St：スチレン； DVB：ジビニルベンゼン

PPG：重合度2000のポリプロピレングリコール； BPO：ベンゾイルパーオキシド

*：重量部

【0036】

40 【表2】

表 2

	全細孔比表面積 m ² /g	平均孔径 μ m	空隙率 %	N ₂ ガス透過性 ml / sec · cm ² · atm
No. 1	35.0	0.02	17.3	0.13
No. 2	38.1	0.02	17.4	1.42
No. 3	30.8	0.03	20.1	1.65

【0037】実施例 2

表3に示した組成のペースト混合物を、150 μ mの厚

【実施例】本発明を更に具体的に説明するため、以下、実施例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例に示す微多孔性膜の物性及び判定は以下の方法により測定或いは判定した値を示す。

【0029】（1）平均細孔径（ μ ）；島津製作所（株）製ポアサイザー9310を用い、水銀圧入式ポロシメーター法により測定した。

【0030】（2）全細孔比表面積（m²/g）；島津製作所（株）製ポアサイザー9310を用い、水銀圧入式ポロシメーター法により測定した。

【0031】（3）空隙率（%）；島津製作所（株）製ポアサイザー9310を用い、水銀圧入式ポロシメーター法により測定した。

【0032】（4）N₂ガス透過性；（株）エステック製自動式精密膜流量計SF-1100を用いて測定した。

【0033】実施例 1

表1に示した組成のペースト混合物を、100 μ mの厚みのポリ塩化ビニル織布に塗布した。塗布量は、該ポリ塩化ビニル織布1gに対して2.5gであった。次いで、このものをポリビニルアルコールフィルムと共に巻き取り、3kg/cm²のN₂中で、90℃から110℃で30分かけて昇温し、その後110℃で4時間加熱し重合した。得られた膜をメタノールで洗浄して、溶媒成分を抽出し乾燥して微多孔性膜を得た。

【0034】得られた微多孔膜の性質を表2に示した。

【0035】

【表1】

みのポリ塩化ビニル織布に塗布した。塗布量は、該ポリ塩化ビニル織布1gに対して3.1gであった。次い

で、このものをテトロンフィルムで被覆し、押圧下N₂中で、90℃から110℃で30分かけて昇温し、その後110℃で4時間加熱し重合した。得られた膜をメタノールで洗浄して、溶媒成分を抽出し乾燥して微多孔性

膜を得た。

【0038】得られた微多孔膜の性質を表4に示した。

【0039】

【表3】

表 3

	CMS	DVB	AIBN	PVC	PPG	アミルアルコール
No. 4	65*	33	2	25	20	20
No. 5	65	33	2	25	30	20
No. 6	65	33	2	25	40	20

CMS: クロロメチルスチレン; AIBN: アゾビスイソブチロニトリル

*: 重量部

【0040】

【表4】

表 4

	全細孔比表面積 m ² /g	平均孔径 μm	空隙率 %	N ₂ ガス透過性 ml/sec·cm ² ·atm
No. 4	16.2	0.02	16.0	0.45
No. 5	17.1	0.02	17.8	1.50
No. 6	20.0	0.04	23.0	3.64